

Выводы

1. Исследованы парафинистые нефти кенкиякского и карагандинского месторождений и индивидуальный состав их бензинов.
2. Показано, что содержание *n*-алканов, составляющих основу жидких парафинов кенкиякской нефти может колебаться в зависимости

от способа их выделения и очистки в довольно широких пределах — от 90 до 99,5 %.

3. Исследование структурно-группового состава жидких парафинов кенкиякской нефти показало, что содержание ароматических углеводородов во фракции при 300...400 °С с повышением ее молекулярной массы понижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.В., Восторов И.А. Спутник хроматографиста. — Воронеж: Водолей, 2004. — 528 с.
2. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. — М.: Наука, 2009. — 508 с.
3. Алтаева Г.С., Сахатова Г.С., Алиев Н.У. Хроматографическое исследование *n*-парафинов керосино-газойлевой и дизельной фракций Мангышлакской нефти // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия химическая. — 2003. — № 5. — С. 172–175.

Поступила 18.07.2012 г.

УДК 542.343+547.27+547.21

ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСИ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖЕТИБАЙ И УЗЕНЬ (КАЗАХСТАН)

Н.У. Алиев, Г.С. Сахатова

Университет им. Сулеймана Демиреля, г. Алматы, Казахстан
E-mail: aliev_n_50@mail.ru

Методом многофакторного планирования экспериментов определены оптимальные параметры процесса окисления до оксикислот товарных жидких парафинов, выделенных из нефтей месторождений Узень и Жетибай (Казахстан).

Ключевые слова:

Жидкие парафины, состав керосино-газойлевой фракции, окисление, оксикислоты, метод многофакторного планирования экспериментов, варьирование независимых параметров процесса.

Key words:

Liquid paraffin, kerosine-gasol fraction, oxidation, hydroxy acids, method of experiment factorial design, varying the independent parameters of the process.

Регулирование и направление процесса окисления в сторону образования того или иного целевого продукта зависит главным образом от условий реакции и природы катализатора, поэтому вопрос о поиске оптимума процесса весьма важен [1]. Известно, что для установления оптимальной величины параметров, влияющих на процесс, широко применяется метод однофакторного планирования эксперимента, сущность которого заключается в изменении величины одного из параметров при сохранении постоянными остальных. Однофакторным методом установлено, что для получения оксикарбоновых кислот оптимальными условиями являются: температура — 150 °С; количество катализатора — 0,55 мас. % на сырьё; скорость подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья; продолжительность реакции 12 ч. При этих условиях выход оксикарбоновых кислот составляет 82 % к оксидату [2]. Недостатком этого метода является то, что в нём практически не учитывается взаимное влияние параметров. Существующий метод многофакторного планирования экспериментов, который предполагает

одновременное изменение всех влияющих на процесс параметров, позволяет установить силу взаимодействия параметров и максимально сократить число опытов.

В данной статье представлены результаты исследования по установлению оптимальных условий получения оксикарбоновых кислот по методу Бокса—Уильсона при окислении товарных жидких парафинов на гетерогенном алюмомарганцевосиликатном катализаторе.

Физико-химическая характеристика взятого сырья, а именно смеси нефтей месторождений Жетибай и Узень, следующая: интервал выкипания — 240...350 °С; плотность при 20 °С — 0,7770 г/см³; температура застывания +17 °С; n_D^{20} — 1,4250; содержание ароматических углеводородов — 0,5 %, серы — 0,0014 %.

Для качественной и количественной оценки товарных жидких парафинов, полученных из указанных нефтей, был использован метод газожидкостной хроматографии. Анализ жидкого парафина проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным де-

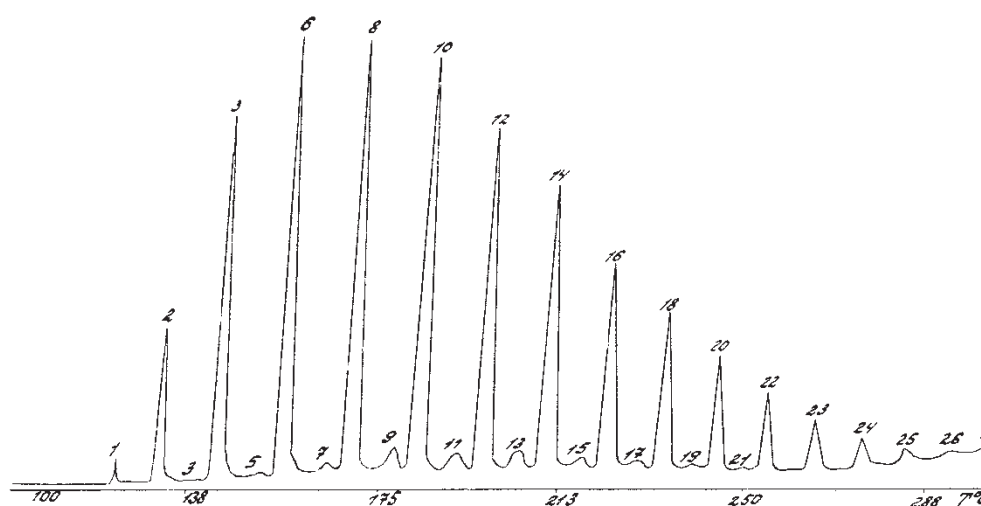


Рис. 1. Хроматограмма смеси жидкого парафина, выделенного из керосиногазойлевой фракции смеси нефтей Узень и Жетібай, в интервале температур от 100 до 300 °C (на хромосорбе 80–100 меш.). 1) n -C₁₀; 2) n -C₁₁; 3) iso -C₁₂; 4) n -C₁₂; 5) iso -C₁₃; 6) n -C₁₃; 7) iso -C₁₄; 8) n -C₁₄; 9) iso -C₁₅; 10) n -C₁₅; 11) iso -C₁₆; 12) n -C₁₆; 13) iso -C₁₇; 14) n -C₁₇; 15) iso -C₁₈; 16) n -C₁₈; 17) iso -C₁₉; 18) n -C₁₉; 19) iso -C₂₀; 20) n -C₂₀; 21) iso -C₂₁; 22) n -C₂₁; 23) n -C₂₂; 24) n -C₂₃; 25) n -C₂₄; 26) n -C₂₅; 27) n -C₂₆.

тектором на колонне (длина 1 м, диаметр 3 мм), заполненной хромосорбом (80...100 меш) с 10 % SE-30 (полиметилсилоксан). В связи с тем, что товарные жидкие парафины имеют широкий фракционный состав (240...350 °C), хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры от 140...280 °C, со скоростью 4 град/мин. В этих условиях, вследствие недостаточной термостабильности жидкой фазы, положение нулевой линии определяли при проведении «холостого» опыта без ввода пробы в колонку.

На рис. 1 представлена хроматограмма жидкого парафина, выделенного из керосиногазойлевой фракции (КГФ) смеси нефтей месторождений Узень и Жетібай (Казахстан). Как видно из рис. 1, между пиками нормальных алканов выходят пики углеводородов, которые обычно относят к iso -алканам. При анализе указанного парафина на капиллярной колонке видно, что каждый из этих маленьких пиков разделяется еще на 3–5 пиков, что свидетельствует о сложности анализируемой смеси.

Количество каждого компонента смеси рассчитывалось по площадям пиков методом внутренней нормализации. Расчет площадей пиков производился путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Поправочные коэффициенты к площадям пиков не вводились, так как для парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов выше C₈ они мало отличаются друг от друга и очень близки к единице для пламенно-ионизационного детектора.

Исследовались также хроматограммы широкой фракции и узких фракций n -парафиновых углеводородов (разделенных на аппарате четкой ректификации) с пределами выкипания 2° (рис. 2).

Результаты хроматографического анализа жидких парафинов, выделенных из КГФ мангышлакских нефтей, представлены в табл. 1.

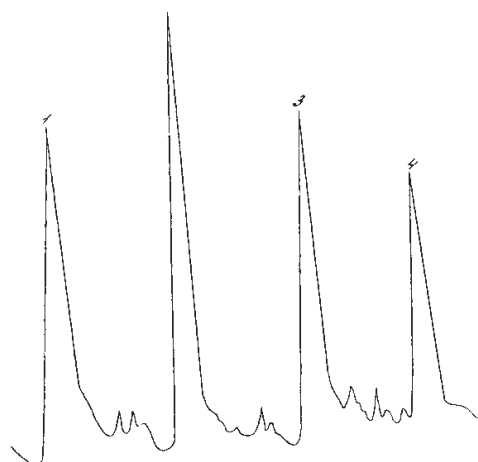


Рис. 2. Хроматограмма фракций C₁₄–C₁₇ жидких парафинов, полученных при анализе на капиллярной колонке: 1) n -C₁₄; 2) n -C₁₅; 3) n -C₁₆; 4) n -C₁₇.

Как видно из табл. 1, анализируемая проба состоит из 87,9 % нормальных и 12,1 % iso -парафинов и представлена смесью n -алканов от декана до пентакозана. При этом около 70 % от общего количества n -алканов составляют углеводороды C₁₂–C₁₇. На долю каждого из указанных углеводородов приходится в среднем по 10...12 %. С дальнейшим увеличением молекулярной массы n -алканов от C₁₈ до C₂₅ содержание их в смеси постепенно уменьшается.

Окисление проводилось на лабораторной колонке периодического действия барботажного типа кислородом воздуха. Предварительными поисковыми исследованиями было установлено, что для определения условий получения оксикарбоновых кислот необходимо изучить влияние температуры в интервале 140...160 °C, количества катализатора в интервале 0,3...8 мас. % на сырьё, скорости подачи воздуха в диапазоне 0,4...0,8 л/ч на 1 г

сырья, продолжительности реакции в интервале 8...16 ч.

Таблица 1. Состав жидких парафинов, выделенных из КГФ мангышлакских нефтей

Компонент	Содержание в смеси, %
<i>n</i> -C ₁₀	0,27
<i>n</i> -C ₁₁	3,30
изо-C ₁₂	0,44
<i>n</i> -C ₁₂	8,10
изо-C ₁₃	1,01
<i>n</i> -C ₁₃	10,9
изо-C ₁₄	1,53
<i>n</i> -C ₁₄	11,9
изо-C ₁₅	1,93
<i>n</i> -C ₁₅	11,93
изо-C ₁₆	1,97
<i>n</i> -C ₁₆	10,80
изо-C ₁₇	1,97
<i>n</i> -C ₁₇	9,36
изо-C ₁₈	1,40
<i>n</i> -C ₁₈	6,86
изо-C ₁₉	0,92
<i>n</i> -C ₁₉	4,97
изо-C ₂₀	0,62
<i>n</i> -C ₂₀	3,39
изо-C ₂₁	0,31
<i>n</i> -C ₂₁	2,42
<i>n</i> -C ₂₂	1,63
<i>n</i> -C ₂₃	1,01
<i>n</i> -C ₂₄	0,62
<i>n</i> -C ₂₅	0,44
<i>n</i> -C ₂₆	следы

Этими исходными данными были определены интервалы и уровни варьирования для каждого из четырех параметров:

1. При температуре 150 ± 10 °С верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{160 - 150}{10},$$

а нижний:

$$-I = \frac{140 - 150}{10}.$$

2. При количестве катализатора $0,55 \pm 0,25$ мас. % верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{0,8 - 0,55}{0,25},$$

а нижний:

$$-I = \frac{0,3 - 0,55}{0,2}.$$

3. При скорости подачи воздуха $0,6 \pm 0,2$ л/ч на 1 г сырья верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{0,8 - 0,6}{0,2},$$

а нижний:

$$-I = \frac{0,4 - 0,6}{0,2},$$

4. При продолжительности реакции 12 ± 4 ч верхний уровень составлял:

$$+I = \frac{16 - 12}{4},$$

а нижний:

$$-I = \frac{8 - 12}{4}.$$

На основании этих данных была составлена программа проведения опытов (табл. 2 и 3) с учетом уровней исследования каждого параметра.

Количество опытов будет: $2^m = 2^4 = 16$ (m – количество переменных).

Таблица 2. Интервалы варьирования независимых параметров процесса

Переменные	Независимые параметры			
	Температура, °С	Количество катализатора, мас. % на сырьё	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г сырья	Продолжительность реакции, ч
Уровень: нижний	140	0,3	0,4	8
верхний	160	0,8	0,8	16
базовый	150	0,55	0,6	12
Интервал варьирования	10	0,25	0,2	4

Таблица 3. Программа проведения первичных опытов

Температура, X_1	Количество катализатора, X_2	Скорость подачи воздуха, X_3	Продолжительность реакции, X_4	Выход отклика, Y , %
-I	-I	-I	-I	1
+I	-I	-I	-I	2
-I	+I	-I	-I	3
+I	+I	-I	-I	4
-I	-I	+I	-I	5
+I	-I	+I	-I	6
-I	+I	+I	-I	7
+I	+I	+I	-I	8
-I	-I	-I	+I	9
+I	-I	-I	+I	10
-I	+I	-I	+I	11
+I	+I	-I	+I	12
-I	-I	+I	+I	13
+I	-I	+I	+I	14
-I	+I	+I	+I	15
+I	+I	+I	+I	16

Результаты первичных опытов по приведенным в табл. 2 и 3 программам представлены в табл. 4.

На основании данных табл. 3 и 4 были рассчитаны коэффициенты регрессии с учетом выходов оксикарбоновых кислот как целевого продукта. Располагая данными табл. 1–3 и величиной коэффициентов регрессии было получено уравнение, характеризующее поверхность отклика:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4$$

$$Y = 46,2 + 31,1x_1 + 0,46x_2 + 7,8x_3 + 3,88x_4.$$

Таблица 4. Результаты первичных опытов

Температура, °С	Условия окисления				Оксикислоты, число				
	Кол-во катализатора, мас. % на сырье	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г	Время реакции, ч	Выход, мас. % к оксидату	Кислотное	Омыления	Эфирное	Карбонильное	Гидроксильное
140	0,3	0,4	8	5,9	165	335,2	170,2	252	95,3
160	0,3	0,4	8	43,1	194,4	355,1	160,7	121,6	84,3
140	0,8	0,4	8	8,4	139	246,2	107,2	211	32,8
160	0,8	0,4	8	5,7	174,1	378,2	204,1	185,0	76,8
140	0,3	0,8	8	–	–	–	–	–	–
160	0,3	0,8	8	98,2	161,3	330,0	117,5	83,2	102,3
140	0,8	0,8	8	–	–	–	–	–	–
160	0,8	0,8	8	76,2	201,1	451,5	250,4	194,9	22,1

На основе приведенных данных по методу Бокса–Уилсона была составлена программа пути крутого восхождения к оптимуму (табл. 5).

Таблица 5. Оптимальные параметры процесса

Переменные	Температура, °С	Количество катализатора, мас. %	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г сырья	Время реакции, ч
Базовый уровень	150	0,55	0,6	12
Интервал варьирования	10	0,25	0,2	4
Коэффициент регрессии	31,1	0,46	7,8	3,88
Интервал варьирования x_1	311	0,115	1,56	15,52
Шаг (изменение за 5 °С)	5	0,0018	0,025	0,21
Последовательность движения к оптимуму	150	0,55	0,6	12
	155	0,5518	0,625	12,21
	160	0,5536	0,650	12,42

Экспериментальные данные, полученные по этой программе, представлены в табл. 6, откуда

видно, что наилучший выход оксикарбоновых кислот достигается при температуре 150 °С, количестве катализатора – 0,55 мас. % на сырье, скорости подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья, продолжительности реакции 12 ч. При этих условиях выход оксикарбоновых кислот составляет 82 % к оксидату.

Таблица 6. Результаты экспериментов, полученные по многофакторному методу

Температура, °С	Количество катализатора, мас. %	Скорость подачи воздуха, л/ч на 1 г сырья	Продолжительность реакции, ч	Выход, мас. % к оксидату	Функциональные числа, мг КОН/г				
					Кислотное	Омыления	Эфирное	Карбонильное	Гидроксильное
150	0,55	0,6	12,0	82,1	180,5	428,8	248,3	134,1	54,6
155	0,5518	0,625	12,21	83,7	163,7	414,0	250,3	253,6	–
160	0,5536	0,650	12,42	90	178,7	408,2	229,5	216,2	–

Таким образом, установленные как однофакторным, так и многофакторным методом оптимальные условия полностью совпадают.

Выводы

1. Методом газожидкостной хроматографии изучен химический состав и распределение *n*-парафиновых углеводородов в товарных жидких парафинах, полученных из смеси нефтей месторождений Жетибай и Узень (Казахстан). Показано, что они в основном состоят из *n*-парафинов.
2. В лабораторных условиях определены оптимальные параметры процесса окисления товарных жидких парафинов указанных месторождений до оксикислот по однофакторному методу Бокса–Уилсона и по многофакторному. Установлено, что оптимальные условия, найденные указанными методами, совпадают, и продукт с выходом 82 % получается при температуре 150 °С, количестве катализатора – 0,55 мас. % на сырье, скорости подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья и продолжительности реакции 12 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 287 с.
2. Сахатова Г.С., Алиев Н.У., Ягудеев Т.А., Алтаева Г., Амангосова А.Г., Ягудев Р.Ш. Оптимум получения эфирокислот при окислении жидких парафиновых углеводородов мангышлак-

ских и кенкиякских нефтей, найденный с использованием метода многократного планирования эксперимента // Нефтепереработка и нефтехимия-2002: Матер. научно-практ. конф. – Уфа: НИИ нефтехимпереработки, 2002. – С. 222–224.

Поступила 18.07.2012 г.